

№ 30072 Україна МПК 2006 С 25 D 11/04. Електроліт для анодування сплавів титану / *Сахненко М.Д., Ведь М.В., Ярошок Т.П., Богоявленська О.В.*; заявник і патентовласник Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут" НТУ "ХПІ". – № 30072; заявл. 15.10.07; опубл. 11.02.08, Бюл. № 3. **3.** *Черненко В.И.* Получение покрытий анодно-искровым электролизом / *Черненко В.И., Снежко Л.А., Папанова И.И.* – Л.: Химия, 1991. – 128 с.. **4.** *Белеванцев В.И.* Микроплазменные электрохимические процессы. Обзор / Терлеева О.П., Марков Г.А. и др. // Защита металлов. – 1998. – Т. 34, № 5. – С. 469 – 483. **5.** *Черненко В.И.* Теория и технология анодных процессов при высоких напряжениях / *Черненко В.И., Снежко Л.А., Папанова И.И., и др.* – К.: Наукова думка, 1995. – 199 с. **6.** *Руднев В.С.* Исследование кинетики формирования МДО-покрытий на сплавах алюминия в гальваностатическом режиме / *Руднев В.С., Гордиенко П.С., Курносова А.Г. и др.* // Электрохимия. – 1990. – Т. 26, Вып. 7. – С. 839 – 846.

Поступила в редколлегию 10.10.08.

УДК 666.943

Г.М. ШАБАНОВА, докт. техн. наук, **Д.Ю. МАРКОВ**, магістрант,
А.М. КОРОГОДСЬКА, канд. техн. наук, **О.В. ВОЛОДЬКО**, студент,
О.О. ГАПОНОВА, канд. техн. наук, НТУ «ХПІ»

РОЗРОБКА СКЛАДІВ ШЛАКОЛУЖНИХ В'ЯЖУЧИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ТЕХНОГЕННОЇ СИРОВИНИ ПІВНІЧНО-СХІДНОГО РЕГІОНУ

У статті наведені результати дослідження доменних металургійних шлаків північно-східного регіону та отримання на їх основі шлаколужних в'язучих матеріалів з комплексом заданих експлуатаційних характеристик. Вироби, отримані з використанням розроблених в'язучих матеріалів мають підвищені фізико-механічні та технічні властивості.

Research results of the domain metallurgical slag from the north-eastern region are made and the results of the alkaleslag binding materials obtaining with complex exploitation characteristics are presented. Products which were produced with established binding materials, have increased physical and mechanical and technical properties.

Важливі проблеми взаємозв'язку цементної промисловості та еволюції довкілля з урахуванням забруднюючих факторів та екологічних резервів визначають необхідність все ширшого охоплення аспектів раціонального використання матеріальних та енергетичних ресурсів [1]. Аналіз світового ринку цементів показує, що виробництво та споживання цього важливого матеріалу прогресивно зростає. При цьому цементна промисловість стає одним з найбільших споживачів природної сировини, палива та енергії [2]. Одним з найпе-

спективніших напрямків розвитку виробництва найпоширенішого будівельного зв'язуючого матеріалу – портландцементу, є використання ресурсощадних технологій [3].

Шлаки – найрозповсюджені відходи у металургійній промисловості, у теперішній час вони використовуються у якості складової частини шлакопортландцементу (до 70 мас. %) [4, 5]. Однак актуальним є використання шлаків у якості самостійного зв'язуючого шлаколузного матеріалу [6].

В'язучі властивості доменних шлаків пов'язані з їх хімічним і мінералогічним складом, що визначають їх структурні особливості. При правильному підборі режимів твердіння, виборі лужного компонента й відповідних добавок практично на всіх доменних і електротермофосфорних гранульованих шлаках, що випускаються металургійними заводами країни, можливо одержувати шлаколузні в'язучі активністю більше 50 МПа.

Металургійна промисловість виробляє щорічно кілька мільйонів тон шлаків. У своїй більшості вони являють собою силікатні сплави різноманітного складу. Хімічний склад їх варіюється, і найбільш характерними мінералогічними компонентами, що найбільш часто зустрічаються у доменних шлаках є ортосилікати (олівіни), метасилікати (піроксени-авгіти), алюмосилікати (геленіто-мелітітова група) і сульфіти. В основних шлаках переважають більш основні ортосилікати, наприклад $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, в кислих – менш основні метасилікати, наприклад, $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Алюмосилікати в глиноземистих шлаках представлені частіше геленітом $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$, а рідше – анортітом $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$.

Шлаки з ортосилікатом кальцію широко використовуються в гранульованому виді для шлакового цементу.

Головну масу гранульованих кислих доменних шлаків становить склоподібна фаза, кількість яких коливається від 85 до 90 %. Шлаки кристалізуються при дуже повільному охолодженні.

Шлаколузні в'язучі - це гідравлічні в'язучі матеріали, що твердіють у воді й на повітрі, одержані шляхом здрібнення гранульованих шлаків або добавок і замішане розчинами сполук лужних металів - натрію або калію, що дають у водяних розчинах лужну реакцію.

Для шлаколузних в'язучих характерні: більш низькі, в 2-3 рази, у порівнянні з портландцементом екзотермія й контракція; підвищена щільність і закрита пористість, перевага гелевих пор; підвищена морозостійкість (300 – 1000 циклів) і водонепроникність (В 10 – В 30); знижений коефіцієнт фільт-

рації; більш високі межі міцності на стиск, розтягання і згин, чим у портландцементу; здатність твердіти при низьких позитивних і негативних температурах (до -15°C). Це дозволяє використовувати їх у ряді випадків будівельної практики замість дорогих спеціальних бетонів відповідного призначення [7].

Введення різних добавок мінерального походження (глин, скла, склоподібних і кристалічних гірських порід і відходів виробництва, а також спеків і клінкерних речовин, у тому числі портландцементного клінкера) дозволяє одержати шлаколузні в'язучі з комплексом заданих властивостей.

При твердінні шлаколузних в'язучих їдкі луги взаємодіють не тільки зі шлаками але й із заповнювачами, у першу чергу із глинистими й пилюватими частками, утворюючи нерозчинні лузні гідросилікати – аналоги природних цеолітів. Тому глинисті й пилюваті домішки в заповнювачах у бетонів структурно корисні, тому що вони сприяють ущільненню матеріалів і підвищенню міцності [8].

Таким чином мета даної роботи полягає у розробці в'язучого матеріалу на основі доменного гранульованого шлаку ЗАТ «Дніпропетровський цементний завод» та отримання з його використанням тротуарної плитки.

При розробці шлаколузних в'язучих матеріалів використовувались наступні сировинні матеріали: гранульований шлак ЗАТ «Дніпропетровський цементний завод»; гіпсовий камінь ВАТ «КГЦК»; портландцемент ПЦ 1-500-Н ВАТ «Балцем»; глина Новорайського родовища марки ДН-О.

У якості лузних затворювачів використовували рідке скло з модулем 2,3 густиною 1300 кг/м^3 , розчин NaOH 14 %, розчин Na_2CO_3 щільністю 1200 кг/м^3

Основою для отримання шлаколузних в'язучих було обрано молотий гранульований шлак ЗАТ «Дніпропетровський цементний завод». Зазначений шлак відповідає ГОСТ 3476-74. Хімічний склад шлаку наступний, мас. %: SiO_2 – 38,18; Al_2O_3 – 7,95; Fe_2O_3 – 2,51; CaO – 47,87; MgO – 3,19; MnO – 0,3.

Модуль основності шлаку складає 1,25 тобто шлак відноситься до основних. Модуль активності $M_a = 2$, коефіцієнт якості 1,54. Тонкість помелу шлаку характеризується залишком на ситі № 008 6 – 8 %.

Для встановлення фазового складу був проведений рентгенофазовий аналіз гранульованого шлаку. В результаті проведеного аналізу встановлено, що значна частина шлаку знаходиться у рентгеноаморфному (склоподібному) стані. Це пояснюється тим, що при грануляції рідкий сплав шлаку не

встигає закристалізуватися і твердне у скло. Також на рентгенограмі присутні піки, що відповідають наступним фазам: ранкініт, бредігіт, аліт, авгіт. Ці сполуки мають слабкі в'язучі властивості, тому для активізації шлаку необхідно використовувати активізатори тверднення.

З ціллю визначення тонкості помелу була встановлено значення питомої поверхні досліджуваного шлаку методом повітропроникності. В результаті проведених досліджень було встановлено, що величина питомої поверхні шлаку становить 513 кг/м^2 . Судячи із значення питомої поверхні шлак відноситься до тонкомелених та не потребує додаткового помелу.

На основі проведеного огляду сучасних літературних першоджерел у якості базового було обрано наступний склад шлаколужного в'язучого матеріалу: шлак гранульований – 91 %; глина – 6 %; портландцемент – 3 %. Портландцемент вводився до складу матеріалу у якості компонента, який пробуджує тверднення шлаку за комплексною активізацією. Глина вводилась до складу матеріалу для зв'язування новоутворених алюмосилікатів лужних металів та знищення висолів.

Підготовка сировинних матеріалів та змішування шлаколужного в'язучого проводилось у металічному кульовому млині впродовж 20 хв, для гомогенізації в'язучого. Отриману суміш затворювали наступними лужними розчинами: NaOH 14 мас. %, Na_2CO_3 щільністю 1200 кг/м^3 , рідке скло з модулем 2,3 щільністю 1300 кг/м^3 .

Затворену суміш укладали у металеві форми – куби розміром $20 \times 20 \times 20$ мм та піддавали ущільненню на вібростолі. Зразки зберігали у формах впродовж 1 доби в провітряно-вологих умовах. Через 1 добу форми розбирали і зразки зберігали впродовж 28 діб в аналогічних умовах. Через 1, 3, 7, 28 діб визначили міцність розроблених зразків.

Для порівняння визначення оптимальних умов тверднення частина зразків піддавалась пропарюванню впродовж 10 годин при температурі ізотермічного прогріву 95°C .

Після 28 діб тверднення зразки випробовували на морозостійкість.

Кількісний склад розроблених композицій шлаколужних в'язучих матеріалів та їх основні фізико-механічні властивості наведений у таблиці.

Як видно із отриманих результатів базовий склад шлаколужних в'язучих матеріалів є високоміцним. Однак великим недоліком таких матеріалів є дуже швидкі, іноді миттєві строки схоплювання. У якості уповільнювачів схоплення були використані наступні матеріали: розчин цукру

Склад шлаколуужних в'язучих матеріалів та їх основні фізико-механічні властивості

№ п/п	Склад шлаколуужного в'язучого, мас. %			Затворювач	Добавка до затворювача	Співвідношення затворювач / твер- да речовина	Границя міцності на стиск, кГ/см ² , у віці, діб			
	Шлак	Глина	П/Ц				1	3	7	28
1.	91	6	3	Рідке скло*, М = 2,9; ρ = 1300 кг/м ³	–	0,42	45,3	54,9	102,7	187,7
2.	91	6	3	NaOH**, 14 %-вий розчин	–	0,32	19,1	23,8	100,2	203,5
3.	91	6	3	Na ₂ CO ₃ **, розчин з ρ = 1200 кг/м ³	–	0,27	19,1	226,6	331,5	359,3
4.	91	6	3	Рідке скло*, М = 2,9; ρ = 1300 кг/м ³	Са(NO ₃) ₂ 0,017 %	0,30	171,1	214,6	313,6	429,3
5.	91	6	3	Рідке скло*, М = 2,9; ρ = 1300 кг/м ³	Цукор 0,1 %	0,34	152,6	200,3	286,2	426,1
6.	91	6	3	Рідке скло, М = 2,3; ρ = 1300 кг/м ³	–	0,35	100,2	171,7	286,2	429,3
7.	91	6	3	Рідке скло*, М = 2,3; ρ = 1300 кг/м ³	Цукор 0,1 %	0,27	157,4	228,9	348,2	470,6
8.	91	6	3	Рідке скло*, М = 2,3; ρ = 1300 кг/м ³	СДБ 0,1 %	0,28	114,5	219,4	376,6	461,1
9.	94	6	–	Рідке скло, М = 2,3; ρ = 1300 кг/м ³	–	0,26	128,9	238,5	443,6	519,9
10.	94	6	–	Рідке скло, М = 2,3; ρ = 1300 кг/м ³	Na ₂ SiF ₆ 4 %	0,25	181,3	243,3	305,3	362,5
11.	100	–	–	Рідке скло, М = 2,3; ρ = 1300 кг/м ³	–	0,27	128,8	219,4	386,4	524,7
12.	100	–	–	Рідке скло***, М = 2,3; ρ = 1300 кг/м ³	–	0,29	472,3	472,3	472,3	656,5
13.	100	–	–	Рідке скло***, М = 2,3; ρ = 1300 кг/м ³	Na ₂ SiF ₆ 4 %	0,31	291,0	343,4	353,9	519,9

* – миттєве схоплення; ** – висолоутворення; *** – пропарювання впродовж 10 годин

(0,1 мас. %), розчин СДБ (0,1 мас. %). Встановлено, що ці уповільнювачі збільшують строки схоплювання отриманого шлаколужного в'язучого матеріалу до таких значень: початок – 20 хв., кінець – 50 – 60 хв.

Такі строки схоплювання на наш погляд є достатню технологічним, оскільки вироби, отримані з використанням розробленого шлаколужного в'язучого, встигають набрати необхідну міцність до виймання їх із форми (1 – 1,5 год.).

Для зменшення вартості розробленого шлаколужного в'язучого матеріалу та для порівняння основних фізико-механічних та технічних властивостей у якості затворювача було випробувано розчини NaOH (14 мас. %), та Na_2CO_3 ($\rho = 1200 \text{ кг/м}^3$).

Встановлено, що за основними фізико-механічними та технічними властивостями шлаколужні в'язучі матеріали, отримані на основі запропонованих затворювачів, не поступаються матеріалам створеним на основі рідкого скла. Однак значним їх недоліком є значне висолоутворення, яке проявляється вже на першу добу тверднення. На нашу думку, для зменшення висолів необхідно збільшувати частку глини у складі матеріалу. Однак це призводить до здороження собівартості готової продукції.

Тому для зменшення собівартості та для порівняння нами було визначено основні фізико-механічні властивості чистого шлаку затвореного: 1) рідким склом; 2) сумішшю рідкого скла та Na_2SiF_6 . Встановлено, що шлак, затворений рідким склом, виявляє знижену міцність у ранні строки твердіння. У більш пізні строки міцність зразків зростає, однак, для прискорення процесів твердіння було визначено вплив одночасної дії підвищеної температури та вологої пари (пропарювання) на основні фізико-механічні властивості. Встановлено, що пропарювання позитивно впливає на міцність отриманих зразків і може бути рекомендовано у якості зміцнюючої операції при виготовленні кінцевих виробів.

Таким чином у якості оптимального складу нами було обрано склад шлаколужного в'язучого № 9, який складається з 94 мас. % доменного гранульованого шлаку та 6 мас. % глини; затворений рідким склом з модулем 2,3; густиною 1300 кг/м^3 ; без добавок; зі співвідношенням затворювач / тверда речовина 0,26; з міцністю у віці 1 доби – $128,9 \text{ кг/см}^2$; у віці 3 доби – $238,5 \text{ кг/см}^2$, у віці 7 діб – $443,6 \text{ кг/см}^2$, у віці 28 діб – $519,9 \text{ кг/см}^2$.

На основі розробленого шлаколужного в'язучого матеріалу оптимального складу було отримано зразки готових виробів – тротуарні плитки. У

якості заповнювачів використовувались пісок та гранітний відсів. Склад плитки наступний: 43 % шлаколузного в'язучого оптимального складу, 36 % гранітного відсіву та 21 % піску.

Вихідні матеріали змішувались у кульовому металічному млині впродовж 20 хв., для гомогенізації суміші. Суміш затворювалась рідким склом, плитка виготовлялась у металічній формі розміром 200×160×70 мм методом віброуцільнення. Форми розбирались через 4 години після виготовлення виробів і висушувались при температурі 60 °С впродовж 10 годин. Отримані плитки мали міцність на стиск 400 кг/см², міцність на згин 38 кг/см², морозостійкість у режимі змінного заморожування при температурі – 20 °С та відтаювання більше ніж 25 циклів.

Таким чином, готові вироби у вигляді тротуарної плитки на основі розробленого шлаколузного в'язучого матеріалу оптимального складу мають марку 400, є морозостійкими та відповідають державному стандарту України на такі вироби.

Оскільки затворення таких виробів відбувається за допомогою рідкого скла, то отримані вироби стійкі до дії більшості мінеральних та органічних кислот, крім фтористоводневої та кремнефтористоводневої, а також лугів.

Таким чином, у результаті проведених експериментальних досліджень встановлено хімічний та фазовий склад гранульованого доменного шлаку ЗАТ «Дніпропетровський цементний завод» і визначено що він може використовуватися у якості вихідного матеріалу при виробництві шлаколузного в'язучого, розроблено склад шлаколузного в'язучого матеріалу на основі дослідженого доменного шлаку та визначено основні фізико-механічні та технічні властивості виробів, отриманих на його основі.

Список літератури: 1. Цементная промышленность и экология / Б.Э. Юдович, А.М. Дмитриев, Ю.Л. Мелик, С.А. Зубехин // Цемент и его применение. – 1998. – № 3. – С. 11 – 19. 2. Гаврюшин А.Д., Здоров А.И., Бабич М.В. Новые стандарты в цементной промышленности Украины // Цемент. – 1997. – № 1. – С. 10 – 13. 3. Энергосберегающие и безотходные технологии получения вяжущих веществ / А.А. Пащенко, Е.А. Мясников, Ю.Р. Евсютин, А.Г. Лысюк и др. – К.: Вища школа, 1990. – 223 с. 4. Дмитриев А.М., Каушанский В.Е. Проблемы использования техногенных материалов при производстве цемента // Цемент. – 1988. – № 9. – С. 2 – 3. 5. Ушеров – Маршак А., Гергичны З., Маломешии Я. Шлакопортландцемент и бетон. – Х.: Колорит, 2004. – 154 с. 6. Кривенко П.В. Специальные шлакощелочные цементы. – К.: Будівельник, 1992. – 192 с. 7. Бутт Ю.М. Практикум по технологии вяжущих веществ и изделий из них. – М.: Промстройиздат, 1953. – 468 с. 8. Сычёв М.М. Твердение вяжущих веществ. – Л.: Стройиздат, 1974 – 80 с.

Надійшла до редколегії 15.10.08 р.